

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178223

(P2000-178223A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 49/587		C 0 7 C 49/587	Z
A 6 1 K 7/46	3 5 5	A 6 1 K 7/46	3 5 5 E
C 1 1 B 9/00		C 1 1 B 9/00	M

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-248884	(71) 出願人	599021790 ジボーダン ルール (アンテルナシヨナル) ソシエテ アノニム スイス国 ベルニエ - ジュネーブ、シユマン ドラ パルヴュリ 5
(22) 出願日	平成11年9月2日 (1999.9.2)	(72) 発明者	ダニエル ヘルムリンガー スイス国, ドュベンドルフ, キルヒパッハ シュトラッセ 17
(31) 優先権主張番号	1 9 9 8 1 8 0 4 / 9 8	(72) 発明者	グオルク フラター スイス国, ウィンターツール, ツルムシュ トラッセ 61
(32) 優先日	平成10年9月3日 (1998.9.3)	(74) 代理人	100066892 弁理士 浅村 皓 (外3名)
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		最終頁に続く

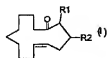
(54) 【発明の名称】 メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン類

(57) 【要約】

【課題】 メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンを提供すること。

【解決手段】 式 I

【化1】

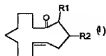


(式中、 R^1 と R^2 は水素又はメチルである、但し、 R^1 がメチルであるときに、 R^2 は水素であり、 R^1 が水素であるときに、 R^2 はメチルである) で示され、Z-形及び/又は E-形であることが可能な化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式1:

【化1】



(式中、 R^1 と R^2 は水素又はメチルである、但し、 R^1 がメチルであるときに、 R^2 は水素であり、 R^1 が水素であるときに、 R^2 はメチルである)で示され、Z-形及び/又はE-形であることが可能な化合物。

【請求項2】 E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項3】 Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項4】 R-E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項5】 S-E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項6】 R-Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項7】 S-Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項8】 E-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項9】 Z-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の少なくとも1種類の化合物を含む芳香組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン類と、少なくとも1種類のメチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンを含む芳香(scent)組成物とに関する。

【0002】

【従来の技術】G. Chloff, 化学研究の進歩 [Fortschritte der chemischen Forschung], 第12巻/第2, 201頁は、13個より多いが19個より少ない炭素原子を有する大環状カルボニル化合物がムスク香を得るために必要であることを述べているが、あらゆる商業的ムスク芳香は炭素数15、16又は17の環サイズを有する。14員環ケトンの嗅覚的性質 (olfactory properties) については殆ど知られておらず、単離された場合に僅かに知られているに過ぎない。

【0003】US-A-4, 183, 965は、食品の苦い味を軽減するための2-及び3-シクロテトラデセン-1-オンの混合物の使用を述べている。これらの化合物は香料にも用いられることができ、甘い、ムスク

様、エキサルトーン (exaltone) 様のワックス (waxy) で、ルーティ (rooty) な香りを有する。

【0004】JP-A-55-66534は、1-ビニル-3-cis-シクロデセン-1-オールをアルカリ金属又はアルカリ金属水素化合物と共に加熱することによるムスク様性質を有する5-cis-シクロテトラデセン-1-オンの合成を述べている。E. Yoshida及びS. Kimoto: Chem. Pharm. Bul. 1. 17, 629, 1969と、その後の、M. Karpf及びA. S. Dreiding: Helvetica Chimica Acta, 第58巻(8), 第2409頁, 1975年は、cis-及びtrans-3-メチルシクロテトラデカ-2-エン-1-オン類と、3-メチルシクロテトラデカ-3-エン-1-オン類との混合物の合成を述べている。これらの化合物の嗅覚的性質は記載されていない。

【0005】trans-又はcis-1-(1-プロペニル)-trans-シクロトリデセ-3-エン-1-オールをヘキサメチルホスホルアミド中の水素化カリウムによって処理することによる3-メチルtrans-シクロペンタデセ-5-エノンの製造は、R. W. Thies及びK. P. Daruwalla: J. Org. Chem. 1987, 52, 3798によって述べられている。

【0006】US-A-5, 354, 735は、ムスク様性質を有する芳香成分としての3-メチルシクロペンタデセ-5-エン-1-オンのcis-異性体とtrans-異性体とを述べている。cis-異性体はtrans-異性体に比べて、より強く、よりエレガントであり、ムスク香がより強く、アニマル香がより弱い、trans-異性体はニトロムスク性がより強く、アンブレットシード香を有する。

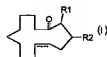
【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、強いムスク様、即ち、ニトロムスク様、パウダリー、フルーティ香を有し、同時に、低い閾値と非常に良好な持久力とを有する香料化合物が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】意外にも、式1:

【化2】



(式中、 R^1 と R^2 は水素又はメチルである、但し、 R^1 がメチルであるときに、 R^2 は水素であり、 R^1 が水素であるときに、 R^2 はメチルである)で示され、Z-形及び/又はE-形であることが可能な化合物が、強いムスク様、即ち、ニトロムスク様、パウダリー、フルーティ

香を有し、同時に、低い閾値と非常に良好な持久力とを有することが、今回、発見された。

【0009】特に好ましい式Ⅰの化合物は、E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンであり、これは意外にも対応するZ-化合物、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンよりも10倍以上強い香りを有する。E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンは0.2 ngのガスクロマトグラフィ-閾値を有するが、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンは2.2 ngのガスクロマトグラフィ-閾値を有する。

【0010】式Ⅰの化合物は、既知ムスク香料と同様に、一般的に用いることができる、即ち、これらは、香料組成物にしばしば用いられる非常に多数の天然及び合成製品と調和する。特に、ベースノートでは、これらは例えばバチロイル、及びセダーウッドとサンダルウッド香料のような、アンバー様、ウッディアコードとの組み合わせで興味深い効果を達成する。フローラルボディ (ミドル) ノートはエレガンスとラジアン (radiance) を式Ⅰの化合物に与える。特に良好に調和する物質の種類の幾つかの例を下記に挙げる：

【0011】例えば、オークモス・アソリユート、ゲラニウムオイル、ジャスミン・アソリユート、バチロイル、ローズオイル、サンダルウッドオイル、パチペロール、イランイランオイル等のような天然製品。

【0012】例えば、シトロネロール、Ebanol (登録商標)、ゲラニオール、リナロール (linalool)、フェニルエチルアルコール、Sandalore (登録商標) 等のようなアルコール。

【0013】例えば、Florozone (登録商標)、(3-(4-エチルフェニル)-2,2-ジメチルプロピオナール)、ヒドロキシシトロネロール、IsoE-Super (登録商標)、Isoraldein (登録商標)、マルトル、メチルセトリルケトン、メチルヨノン、バニリン等のような、アルデヒド及びケトン。

【0014】例えば、アムブックス (ambrox)、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキシド及びSpirambrene (登録商標)、(2', 2', 3, 7, 7-ペンタメチル-5-ビロ [シクロ [4, 1, 0] ヘプタン-2-5'-[1, 3] ジオキサン) 等のような、エーテル及びアセタール。

【0015】例えば、Berrylor (登録商標)、γ-デカラクトン、γ-ウンデカラクトン等のような、エステル及びラクトン。

【0016】化合物は、上記リストが示すように、広範囲な既知香料及び香料混合物を用いて、組成物の製造に用いることができる。

【0017】式Ⅰの化合物の有利な性質は第一に甘いオリエンタル調産物に、第二にフレグランス傾向「フゼ

ア」、「シブレ」及び「フローラル」における広範囲で、多様な使用を可能にする。

【0018】式Ⅰ化合物は、低い閾値と良好な持久力のために、高級な香料と、コスメチック製品用及び例えば洗剤のような大量生産製品の組成物との両方に用いることができる。

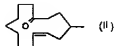
【0019】式Ⅰの化合物は、例えば洗剤中の約0.1重量%からアルコール溶液中の約40重量%までに及ぶことができる広い濃度範囲内で用いることができる。好ましい濃度は3~20重量%である。経験あるパーフューマーは上記範囲よりも低い又は高い濃度を用いて新規な効果を得ることもできるので、この上限外の濃度でも可能である。1種類以上の式Ⅰの化合物を含む組成物は、例えばオーデコロン、オードトワレ、エクス、ローション、クリーム、シャンプー、セッケン、軟膏、パウダー、デオドラント、洗剤及び他の家庭用品等のような、あらゆる種類の香料入り消費製品に用いることができる。

【0020】組成物の製造では、式Ⅰの化合物を他の香料又は香料混合物と共に、例えばW. A. Poucher, Perfumes, Cosmetics, Soap, 第2巻, 第7版, Chapman and Hall, ロンドン, 1974によって述べられているように、既知方法で用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】式Ⅰ化合物は種々な方法で製造することができる。R' がHであり、R' がCH₃である式Ⅰの化合物は、式ⅠⅠの化合物：

【化3】



即ち、cis-及びtrans-4-メチルシクロテトラデカ-6-エン-1-オンとの混合物として第1の方法によって製造される。このために、(4-カルボキシ-3-メチルブチル) トリフェニルホスホニウムプロミドに、例えば、テトラヒドロフラン中のカリウム-tert-ブトキシドによって処理し、次に9-オキソノナン酸メチルエステルを添加することによる、Wittig反応を受けさせる。得られた生成物、ジメチル-3-メチルシクロテトラデカ-5-エンジオートをアシロイン縮合にさらし、次に、無水酢酸/ピリジンによって処理する。主としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6-エニルアセテートとZ-3-メチル-14-オキソシクロテトラデカ-5-エニルアセテートとの得られた混合物をアンモニア中のカルシウムによって低温 (-30℃→-70℃) において処理した、過剰なカルシウムはプロモベンゼンを用いて破壊する。

【0022】この方法は下記：E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-11%と、Z-3-メチル-

シクロテトラデカ-5-エノン 35%と、Z-4-メチルシクロテトラデカ-5-エノン 49%との混合物を生じる。

香り：強いムスク様（ニトロムスク）、パウダー様。

【0023】好ましくはトランス形の化合物1 ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) の第2の製造方法は、シクロドデカノンから1工程で得ることができる (JP 4910933 9, EP-A-0512333)、2-クロロシクロドデカノン又は2-ブロモシクロドデカノンから出発する。2-クロロシクロドデカノンの還流温度におけるN-メチルピロリドン中の炭酸リチウムによる処理は、5%のZ-シクロドデカ-2-エン-1-オンと、6%のE-シクロドデカ-2-エン-1-オンと、13%のシクロドデカノンと、57%のE-シクロドデカ-3-エン-1-オンと、16%のZ-シクロドデカ-3-エン-1-オンとの混合物を生じる。

【0024】上記混合物をテトラヒドロフラン中の1-プロモ-1-プロペニルマグネシウムブロミドによって処理する。これは主としてシス/トランス-1- (1-プロペニル) シクロドデカ-3-エン-1-オールの混合物を生じる。N-メチルピロリドン中の水酸化ナトリウムによる処理後、この化合物はE-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンと、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン (E:Z=3:1) と、2種類のジアステレオマーの3-メチル-4-ビニルシクロドデカノン類との混合物を生じる。

【0025】この混合物は、非常に強いムスク様（ニトロムスク）、パウダリーで、新鮮な洗濯物（太陽光中で乾燥）のように、リニア（linear）である香りを有する。2種類のジアステレオマーの3-メチル-4-ビニルシクロドデカノン類の弱い、ウッディな香りは、本発明による2種類のムスク化合物 E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンと、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンによって完全に隠される。

【0026】E-及びZ-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンの同様な混合物は、シス/トランス-プロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールのシリルエーテルの熱分解によって得ることができる。

【0027】式1化合物 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) を次のように製造することができる：主としてE-シクロドデカ-3-エン-1-オン (19%) との混合物をテトラヒドロフラン中のイソプロペニルマグネシウムブロミドによって処理して、主としてE-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールを得る。精製したE

-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールをN, N-ジメチルアセトアミド中の水酸化カリウムによって18-クラウン-6の存在下で処理して、ジアステレオマーの2-メチル-4-ビニルシクロドデカノンとE-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンとの混合物を得る。

【0028】E-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンの香り：ムスク（ニトロムスク）、パウダリー、スイート。

【0029】本発明を下記実施例に関連して、但し本発明を限定しない、さらに説明する。

【0030】

【実施例1】

143g (0.313mol) の(4-カルボキシ-3-メチルブチル) -トリフェニルホスホニウムブロミドを粉砕し、630mlのテトラヒドロフラン中に導入した。得られた懸濁液を10分間攪拌してから、-20℃に冷却して、315mlのテトラヒドロフラン中の70g (0.625mol) のカリウムt-ブトキシドによって迅速にスラリー化した。温度が0℃に上昇すると、反応混合物は橙色に変わった。次に、混合物を-5℃~-0℃において45分間攪拌した。次に、混合物を-20℃に冷却して、76g (純度70%) (0.285mol) の9-オキソノナン酸メチルエステルを加えた。温度を-1℃に上昇させた。混合物を室温にまで温度上昇させ (1時間半)、40℃においてさらに1時間攪拌した。反応混合物を1.5リットルの氷冷水上に注入し、25mlの30% NaOHを用いてpH14に調節し、2x700mlのエーテルによって抽出した。100mlのオルトリン酸を用いて、水相のpHを2.3に調節し、この相を2x500mlのエーテルによって抽出した。有機相を300mlの水と300mlの飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物102.9gを360mlのメタノールによって希釈し、これに3.4gのp-トルエンスルホン酸を加え、混合物を3時間半、還流させた。次に、過剰なNaHCO₃ (固体) を加え、混合物を蒸発濃縮した。粗生成物 (108.9g) を1kgのシリカゲル60 (Merck) (0.040mm~0.063mm) 上で、6リットルのヘキサン/エーテル (4:1) と2リットルのヘキサン/エーテル (3:1) とを用いてクロマトグラフィーして、57.3gのジメチル-3-メチルテトラデカ-5-エンジオアートを得た。

【0031】生成物の分光データ：

【表1】

7

IR (液体): 3004; 2928; 2855; 1740; 1458; 1436;
1364; 1251; 1198; 1168; 1011.

NMR: (CDCl₃, 200 MHz) 5.4 (2H) m; 3.66 (6H) s.

MS: 298 (0.8); 266 (20); 248 (7); 235 (34);
224 (60); 206 (10); 192 (28); 175 (8);
164 (19); 150 (25); 136 (19); 123 (18);
109 (38); 95 (66); 87 (30); 81 (94); 75
(69); 68 (69); 59 (75); 55 (100); 41
(88); 29 (27).

【0032】実施例2

オイル浴付き乾燥装置に2リットルのキシレンを装入し、アルゴンを30分間通した。オイル浴を148℃に加熱した。100℃の内部温度から、1.7. 2g (0.750mol) のナトリウムを数回に分けて加える。次に、150mlのキシレン中の5.6g (0.188mol) のジメチル Z-3-メチルテトラデカ-5-エンジオエートの溶液を4時間の経過にわたって滴加した。

【0033】内部温度を134℃に上昇させた。次に、混合物をこの温度において30分間攪拌してから、室温に冷却し、120mlのEtOHと50mlの水とを滴加した。有機相を400mlの水と200mlの飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。この方法で、3.6. 6gの粗生成物が得られた。この粗生成物を75mlのピリ*

IR (液体): 3006; 2928; 2857; 1746; 1727; 1461;
1373; 1236; 1087; 1026.

NMR: (CDCl₃, 200 MHz) 5.45 (2H) m; 5.1 (2H) m; 2.15 (3H) s.

MS: 280 (1); 238 (9); 220 (9); 202 (3);
191 (1); 177 (4); 163 (4); 149 (5);
135 (7); 121 (12); 111 (16); 95 (20);
81 (28); 67 (18); 55 (28); 43 (100);
29 (8).

【0036】実施例3

3.5. 8g (0.893mol) のカルシウムに1.4リットルのアンモニアを-50℃において20分間の経過にわたって加え、混合物を-60℃において20分間攪拌した。330mlのテトラヒドロフラン中の主としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6-エニルアセテートとZ-3-メチル-14-オキソシクロテトラデカ-5-エニルアセテートとの混合物30gを-50℃において2時間の経過にわたって加え、混合物を-70℃において15分間攪拌した。次に、160mlのプロモベンゼンを30分間の経過にわたって滴加した。この混合物を室温に温度上昇させ、アンモニアを蒸発によって除去した。次に、生成物を氷上に注入し

* ジン中に溶解して、1.5. 4gの無水酢酸を加え、混合物を80℃において4時間攪拌した。生成物を400mlの氷冷水上に注入し、濃塩酸を用いて、pH2に調節し、2x200mlのエーテルによって抽出した。有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、蒸発濃縮した。

【0034】この方法は41. 5gの粗生成物を生じた。この粗生成物を1kgのシリカゲル60 (Merck) (0.040mm-0.063mm) 上でクロマトグラフィーして、主としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6-エニルアセテートと、Z-3-メチル-14-オキソシクロテトラデカ-5-エニルアセテートとの混合物30. 9gを得た。

【0035】混合物の分光データ:

【表2】

て、オルト-リン酸を用いてpH3に酸性化して、エーテルによって抽出し、有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物(39. 8g)を800gのシリカゲル60 (Merck) (0.040mm-0.063mm) 上でクロマトグラフィーした。この方法は、E-3-メチル-シクロテトラデカ-5-エノン 11%と、Z-3-メチル-シクロテトラデカ-5-エノン 35%と、Z-4-メチル-シクロテトラデカ-6-エノン 49%との混合物13. 7gを与えた。

【0037】混合物の香り: ムスク (ニトロムスク)、バウダリー。E-3-メチル-シクロテトラデカ-5-エノンの香り: ムスク、バウダリー、アニマル、アンバ

ーグリス様。個々の化合物は10%硝酸銀を用いるシリカゲル(0.040mm~0.063mm)上での追加的なクロマトグラフィーにより純粋な形態で得ることができた。

※【0038】分光データ: Z-3-メチルシクロテラデカ-5-エン-1-オン:
【表3】

IR (液体):	3008; 2929; 2859; 1710; 1460; 1408; 1369; 1047; 718.
¹ H-NMR:	(CDCl ₃ , 200 MHz) 5.46 (2H) m; 1.0 (3H) d; J = 7.5 Hz.
¹³ C-NMR:	(CDCl ₃) 211.2 (s); 131.6 (d); 126.7 (d); 49.6 (t); 40.2; (t) 32.8 (t); 30.6 (d); 27.3 (t); 26.1 (t); 25.6 (t); 25.0 (t); 24.7 (t); 21.1 (t); 20.1 (q).
MS:	222 (25); 207 (5); 193 (4); 179 (11); 164 (17); 147 (8); 135 (17); 121 (19); 109 (33); 95 (58); 81 (100); 68 (94); 55 (89); 41 (94); 29 (25).

【0039】分光データ: Z-4-メチルシクロテラデカ-6-エン-1-オン: ※【表4】

IR (液体):	3007; 2928; 2858; 1711; 1461; 1408; 1375; 1287; 1124; 1046; 712.
¹ H-NMR:	(CDCl ₃ , 200 MHz) 5.35 (1H) m; 5.48 (1H) m; 0.96 (2H) d; J = 7.5 Hz.
¹³ C-NMR:	(CDCl ₃) 212.1 (s); 130.8 (d); 127.7 (d); 40.2 (t); 39.7 (t); 33.4 (d); 33.4 (t); 30.8 (t); 27.0 (t); 26.7 (t); 26.1 (t); 25.5 (t); 25.2 (t); 23.2 (t); 19.6 (q).
MS:	222 (33); 204 (4); 193 (3); 179 (15); 165 (14); 147 (10); 135 (12); 125 (21); 111 (47); 98 (56); 81 (60); 67 (55); 55 (100); 41 (70); 29 (23).

【0040】分光データ: E-3-メチルシクロテラデカ-5-エン-1-オン: ★【表5】

IR (液体):	2928; 2856; 1708; 1458; 1441; 1365; 970
¹ H-NMR:	(CDCl ₃ , 400 MHz) 5.32 (2H) m; 2.86 (1H) dd, J = 17 Hz, J = 2 Hz; 2.33 (1H) m; 0.95 (3H) d; J = 6.6 Hz.
¹³ C-NMR:	(CDCl ₃) 212.4 (s); 132.8 (d); 129.9 (d); 46.2 (t); 42.9 (t); 31.1 (t); 29.0 (d); 27.2 (t); 26.5 (t); 25.2 (t); 24.8 (t); 24.5 (t); 23.3 (t); 21.1 (q).
MS:	222 (69); 207 (14); 193 (6); 179 (15); 164 (34); 154 (1); 147 (12); 135 (30); 123 (26); 109 (41); 95 (69); 81 (100); 67 (76); 55 (63); 41 (57); 28 (16).

【0041】実施例4

100 gの炭酸リチウム(1.35 mol, 粉砕)と260 g(1.2 mol)の2-クロロシクロデカノンとを1.2リットルのN-メチルピロリドンに加える。混合物を攪拌しながら180℃~185℃に加熱して、CO₂を除去した(時間:3時間)。粗混合物を冷却して、2.5リットルの水に注入し、ヘキサンと共に3回振とうすることによって抽出し、有機相を水で3回洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物(23.8 g)を高真空(0.1 mm)下で蒸留した。初期留分 10 (4.6 g)後に、89~95℃/0.1 mmの沸点を*

¹³C-NMR: (CDCl₃) 211.0 (s); 132.0 (d); 122.9 (d); 43.4 (t); 37.7 (t); 26.6 (t); 26.3 (t); 24.3 (t); 24.1 (t); 23.5 (t); 23.0 (t); 22.6 (t).

MS: 180 (62); 162 (6); 151 (19); 137 (25); 123 (25); 111 (52); 98 (100); 81 (68); 67 (82); 54 (84); 41 (60); 27 (12).

【0043】分光データ: E-シクロドデセ-3-エン ※【表7】

1-オン:

※
H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) 5.7 - 5.61 d, t, t (1H); J = 15.3 Hz; J = 1.2 Hz; J = 7.4 Hz; 5.34 - 5.43 d, t, t (1H); J = 15.2 Hz; J = 1.2 Hz; J = 7.6 Hz; 3.04 (2H) d; J = 7.6 Hz; 2.48 (2H) t; J = 6.8 Hz; 2.03 (2H) m.

¹³C-NMR: (CDCl₃) 209.7 (s); 136.3 (d); 122.8 (d); 48.3 (t); 39.6 (t); 32.2 (t); 26.3 (t); 25.4 (t); 24.9 (t); 24.1 (t); 23.9 (t); 22.1 (t).

MS: 180 (68); 162 (62); 151 (17); 137 (23); 123 (23); 111 (51); 98 (100); 81 (63); 67 (80); 54 (86); 41 (61); 27 (12).

【0044】実施例5

8.26 gのマグネシウム(0.34 mol)を若干のヨウ素の結晶によって活性化して、25 mlのテトラヒドロフランを加え、120 mlのテトラヒドロフランに溶解した41 g(0.34 mol)の1-ブロモ-1-ペン(シス/トランス混合物)を70℃において徐々に滴加した(滴加時間:1時間半)。混合物をこの温度において3時間攪拌した。次に、これを0℃に冷却し、100 mlのテトラヒドロフラン中に溶解した、実施例4で製造された、主としてE-シクロドデセ-3-エン-1-オン(62%)とZ-シクロヘキサ-3-エン-1-オン(18%)とE-シクロドデカ-2-エン-1-オン(7%)との混合物51.2 gを30分間の

* 有する生成物105 gが得られた。ガスクロマトグラフィー分析の結果を次に示す:

Z-シクロドデカ-2-エン-1-オン 5%,
E-シクロドデカ-2-エン-1-オン 6%,
シクロドデカノン 13%,
Z-シクロドデカ-3-エン-1-オン 57%,
E-シクロドデカ-3-エン-1-オン 16%。

【0042】分光データ: Z-シクロドデカ-3-エン-1-オン:

※【表6】

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

経過にわたって滴加した。次に、混合物を室温において1時間半攪拌し、氷と水中で冷却した飽和塩化アンモニウム溶液を加え、100 mlのエーテルと37 gのリン酸とを加えた。相を分離させ、エーテルで2回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。60.7 g(96%)の粗生成物得られ、これは主として1-シス/1-トランス-シクロドデカ-3-エン-1-オールとの混合物であった。形成された化合物を特徴付けるために、3.6 gの粗生成物を110 gのシリカゲル60(Merck)(0.04 mm-0.063 mm)(溶離:ヘキサン/エーテル、最初は9:1、次に2:1)上でクロマトグラフィーした。

【0045】分光データ：(1E, 3E)-1-(1- * 【表8】

プロベニル) シクロデカ-3-エン-1-オール： *

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) 5.71 - 5.51 (3H) m; 5.51 - 5.4 (1H) m; ABX System: 2.33 (1H) dd, J = 7.6; J = 14 Hz, 2.25 (1H) dd J = 6 Hz, J = 14 Hz; 2.1 (2H) dd; J = 5.6; J = 5.6; 1.7 (3H) d, J = 5 Hz.

¹³C-NMR: (CDCl₃) 138.1 (d); 134.7 (d); 125.3 (d); 122.8 (d); 74.7 (s); 43.0 (t); 37.1 (t); 33.3 (t); 28.6 (t); 27.0 (t); 26.0 (t); 25.5 (t); 24.3 (t); 19.0 (t); 17.8 (q).

MS: 222 (2); 207 (17); 204 (64); 189 (7); 179 (9); 175 (10); 161 (12); 147 (16); 133 (26); 119 (33); 105 (51); 97 (60); 91 (58); 84 (69); 79 (55); 69 (100); 55 (29); 41 (35); 29 (6).

【0046】分光データ：(1-Z, 3E)-1-(1- * 【表9】

プロベニル) シクロデカ-3-エン-1-オール：※

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) 5.69 - 5.3 (4H) m, 2.4 (2H) d, J = 6.5 Hz, 2.11 (2H) dd J = 6 Hz, J = 6 Hz, 1.9 (3H) d J = 5.5 Hz.

¹³C-NMR: (CDCl₃) 136.2 (d); 134.9 (d); 26.5 (d); 125.3 (d); 75.8 (s); 44.6 (t); 37.8 (t); 33.3 (t); 28.5 (t); 27.1 (t); 26.0 (t); 25.1 (t); 24.3 (t); 19.1 (t); 14.5 (q).

MS: 222 (1); 208 (14); 204 (27); 189 (3); 179 (7); 175 (6); 166 (5); 161 (6); 151 (9); 147 (8); 133 (12); 124 (12); 119 (16); 105 (25); 97 (44); 91 (28); 84 (51); 79 (29); 69 (100); 55 (20); 41 (25); 29 (4).

【0047】実施例6

乾燥装置に150mlのN-メチルピロリドン中の実施例5で製造された、11.1gのプロベニルシクロデカ-3-エン-1-オール(粗生成物)を装入して、4.8gの水素化ナトリウム(55%)を加える。水素が緩やかな速度で発生し始め、温度は30℃に上昇した。次に、混合物を85℃において5時間攪拌し、冷却して、20mlの水を滴加した。生成物を200mlの氷冷水上に注入して、10mlのリン酸によってpH5に調節して、エーテルで抽出した。有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。生成物(13.6g)をクロマトグラフィーした(380gのシリカゲル、0.04mm-0.063mm; 溶離:ヘキサン/エーテル、19:1及び8:

1)。これによって、2.7gの出発物質の他に、3.6gの生成物が得られた。この生成物は主として、E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンと、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン(E:Z=3:1)と、エリト及びトリオ 3-メチル-4-ビニルシクロデカノンとの混合物から成っていた。この混合物は、非常に強いムスク様(ニトロムスク)、パウダリー、新鮮な洗濯物(太陽光中で乾燥)のように、リニアである香りを有した。個々の化合物は10%NO₂Agシリカゲル上での付加的なクロマトグラフィーによって精製することができた。

【0048】分光データ：3-メチル-4-ビニルシクロデカノン(1,ジステレオマー)：

【表10】

IR (固体):	3074; 2932; 2866; 1707; 1637; 1467; 1445; 1368; 1323; 1173; 1037; 994; 911.
¹ H-NMR:	(CDCl ₃ , 200 MHz 5.7 (1H) m; 5.08 (1H) m; 5.0 (1H) m; 2.96 (1H) dd; J = 18 Hz; J = 11 Hz; 0.84 (3H) d; J = 7.5 Hz.
¹³ C-NMR:	(CDCl ₃) 211.6 (s); 141.3 (d); 114.8 (t); 44.4 (t); 43.4 (t); 41.1 (d); 31.8 (d); 26.0 (t); 24.4 (t); 23.5 (t); 23.0 (t); 22.7 (t); 22.5 (t); 14.9 (q).
MS:	222 (1); 207 (2); 193 (5); 165 (4); 151 (8); 37 (14); 123 (17); 109 (29); 95 (42); 81 (60); 67 (90); 55 (98); 41 (100); 29 (27).

【0049】分光データ：3-メチル-4-ビニルシク * 【表11】

IR (固体):	3074; 2932; 2866; 1707; 1637; 1467; 1445; 1368; 1323; 1173; 1037; 994; 911.
¹ H-NMR:	(CDCl ₃ , 400 MHz; 5.55 (1H) m; 5.08 (1H) m; 5.05 (1H) m; 0.9 (3H) d; J = 7 Hz.
¹³ C-NMR:	(CDCl ₃) 211.7 (s); 139.6 (d); 116.4 (t); 49.6 (t); 43.10 (d); 38.2 (t); 32.1 (d); 30.7 (t); 26.0 (t); 23.87 (t); 23.85 (t); 23.5 (t); 22.8 (t); 21.7 (t); 16.0 (q).
MS:	222 (15); 207 (22); 193 (28); 180 (6); 179 (24); 175 (27); 165 (25); 151 (31); 137 (54); 123 (58); 109 (70); 95 (76); 81 (84); 67 (95); 55 (100); 41 (81); 29 (15).

【0050】実施例7

7 g (0.3 mol) のマグネシウムを少量のテトラヒドロフラン (50 ml) の層で被覆し、28 ml のテトラヒドロフラン中の3 g の2-プロモプロペンを加える。混合物を短時間加熱し、反応を開始させる。次に、160 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した27 g の2-プロモプロペンを90分間の経過にわたって滴加した。この場合に、温度が55℃～60℃に留まるように冷却するために氷浴を用いた。次に、混合物を20分間還流させ、冷却し (20℃)、50 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した、主としてE-シクロドデカ-3-エン-1-オン (74%) とZ-シクロドデカ-3-エン-1-オン (19%) との混合物40 g (0.22 mol) を1時間の経過にわたって滴加した。温度は3

5℃を超えてはならない。次に、混合物を室温において20分間攪拌した。反応生成物を水/水と塩化アンモニウムとの混合物上に注入し、メチルtert-ブチルエーテルで抽出し、水と飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物 (48 g) をクロマトグラフィーした (ヘキサン、メチルtert-ブチルエーテル9:1)。この方法によって、37 g のE-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールが得られた。再結晶は95%純度の生成物 (33 g) を生じた：

【0051】分光データ：E-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オール：

【表12】

IR (KBr): 3285; 2998; 2932; 2861; 1641; 1448; 1396;
1368; 1212; 1024; 1003; 981; 898; 700.

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz); 5.43-5.73 (2H) m; 4.8-5
(2H) m; 1.8 (3H) m.

¹³C-NMR: (CDCl₃) 150.22 (s); 134.67 (d); 125.71 (d);
110.30 (t); 76.66 (s); 41.27 (t); 34.64 (t);
33.24 (t); 28.42 (t); 26.98 (t); 26.00 (t);
24.93 (t); 24.42 (t); 19.22 (t); 18.81 (q).

【0052】実施例8

200mlのN、N-ジメチルアセトアミドと、3.4g
の18-クラウン-6 (Fluka) とを25g (0.
125mol) の水素化カリウム (オイル中20%) に
加えた。次に、18g (0.085mol) のE-1-
イソプロパニルシクロデカ-3-エン-1-オール
(純度95%) を加えて、急速に120℃に加熱する
と、橙赤色溶液が形成され、これを120℃に1分間維
持して、次いで室温にまで冷却させた。反応混合物を
水、氷及びクエン酸上に注入して、ヘキサンで抽出し
た。有機相を中性になるまで水と飽和塩化ナトリウム溶
液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発によ*

※って濃縮した。粗生成物(20g)をヘキサンとメチル
イソブチルエーテルでクロマトグラフィーした。これは
ジーステレオマー シクロデカノン混合物4.2g
と、ジーステレオマー 2-メチル-4-ビニルシクロ
ドデカノン混合物とE-2-メチルシクロテトラデカ-
5-エン-1-オンとの混合物6.2gと、3gの純粋
なE-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オ
ンとを生じた。

20 【0053】分光データ：ジーステレオマー 2-メチ
ル-4-ビニルシクロドデカノン混合物：

【表13】

IR (液体): 3075; 2931; 2864; 1705; 1639; 1465; 1444;
1360; 912.

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz) 5.25-5.65 (1H) m; 5.1-4.9
(2H) m; 1.11 (3H) d; J = 6.5 Hz.

MS: 222 (14); 207 (7); 193 (24); 180 (8); 179
(17); 175 (19); 175 (22); 150 (75); 137
(27); 123 (53); 109 (77); 95 (83); 81
(100); 67 (90); 55 (99); 41 (80); 29
(15).

【0054】分光データ：E-2-メチルシクロテトラ
デカ-5-エン-1-オン：

【表14】

IR (固体): 2929; 2854; 1704; 1458; 1374; 972.

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz); 5.35 (2H)m; 1.05 (3H)d; J = 6.5 Hz.

¹³C-NMR: (CDCl₃) 215.75 (s); 132.05 (d); 130.34 (d); 41.08 (t); 40.58 (d); 31.41 (t); 30.81 (t); 29.38 (t); 26.88 (t); 26.33 (t); 25.93 (t); 24.63 (t); 24.61 (t); 22.92 (t); 15.14 (q).

MS: 222 (100); 207 (4); 193 (41); 175 (17); 165 (31); 150 (46); 140 (34); 135 (24); 121 (40); 109 (61); 95 (77); 81 (85); 67 (94); 55 (89); 41 (77); 39 (15).

【0055】

布帛柔軟剤アコード

	重量割合
E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン (実施例3)	30
フェニルエチルアセタート	30
ベンジルアルコール (特級)	100
ヘキシルシンナムアルデヒド	150
シトロネロール (特級)	50
クマリン	20
Dynascone 10	1
フローラルオゾン	4
Isoraldein 70	100
Lilial	250
リナロール (合成)	100
メチルアセトフェノン	5
メチルセドシルケトン	50
Radjanol	10
アミルサリチレート	50
テルピネオール	50
	1000

【0056】実施例3におけるように製造された化合物が、布帛柔軟剤用のこのフローラル、ウッディアコードが、布帛柔軟剤用のこのフローラル、ウッディアコード

*として、新鮮さと清潔さも乾燥した洗濯物に保有され

にポリウムと清潔さとを与えた。良好な実在性の結果*

【0057】

ファインフレグランス・アコード

	重量割合
E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン (実施例3)	50
ベンジルアセタート	15
エチルアセトアセテート	25
エチルフェニルアルコール	60
ヘキシルシンナムアルデヒド	70
アンブレットリド	10
Ambroxide	2
エチレンブラシレート	100

21	22
シトロネロール (特級)	50
シクロガルボネート	4
シクロヘキサール	20
エチルリナロール	80
オキシオクタリンホルマート	15
ガーデノール	2
Givescon	15
Hedion	300
インドール 10% PE	2
Isoraldein 95	35
cis-ジャスモン	3
Lilial	80
Methyl pamplemousse	20
黒コショウ (エッセンス)	10
トリシクラー	2
トロピオナール	<u>30</u>
	1000

【0058】実施例3におけるように製造された化合物 *ーラル、透明なアコードに、このアコードのフローラは、アルコール性香料リッチネス (alcoholic ル、ブルーティ部分と調和して結合するムスク様パウダ perfumes richness) 用のこのプロ*20 リー効果を与えた。

フロントページの続き

(72)発明者 ウルス ミュラー
 スイス国、デュベンドルフ、シュトレルガ
 ユッセ 16